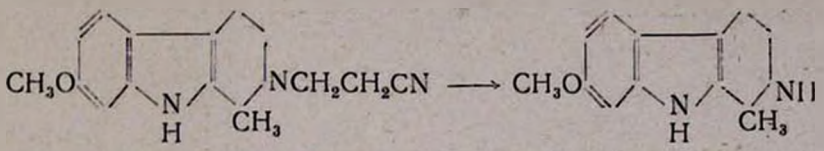
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 3, 1961 Химические науки

С. Г. Агбалян

Изучение реакции децианэтилирования в ряду 1,2,3,4-тетрагидро-β-карболинов

Ранее нами было показано, что при попытке получения Ру-N-(β-карбоксиэтил)-тетрагидрогармина щелочным гидролизом Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина был неожиданно получен тетрагидрогармин, т. е. произошла реакция децианэтилирования [1]:



В тех же условиях щелочного гидролиза Ind-N-(β-цианэтил)-гармин не подвергался децианэтилированию. В условиях кислотного гидролиза оба вещества гладко превращались в соответствующие кислоты, т. е. не претерпевали децианэтилирования.

Реакция децианэтилирования сравнительно мало изучена, но она характерна не только для веществ, цианэтилированных по азоту. В настоящее время имеются данные о децианэтилировании по сере, кислороду и углероду.

Децинэтилирование может быть осуществлено различными средствами: пиролизом, восстановлением, действием воды, едких щелочей, органических соединений на продукты цианэтилирования.

Известно несколько случаев децианэтилирования гетероциклических аминов, например, N-(β-цианэтил)-морфолина при каталитическом восстановлении [2]; N,N′-бис-(β-цианэтил)-дикетопиперазина—при кипячении с щелочными агентами [3].

Наши опыты показали, что Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармин подвергается децианэтилированию также при кипячении в воде с анилином [4].

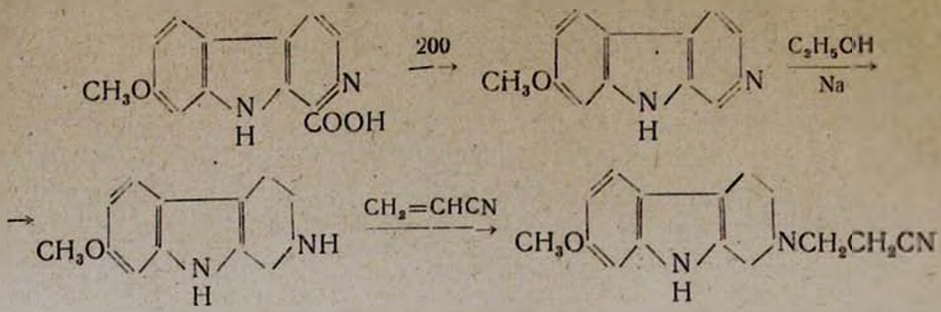
Попытка децианэтилирования Ind-N-(β-цианэтил)-гармина в тех же условиях не увенчалась успехом.

Хорошо известно, что в условиях щелочного гидролиза N-(β-цианэтил)-пиперидин легко превращается в N-(β-карбоксиэтил)-пиперидин [5].

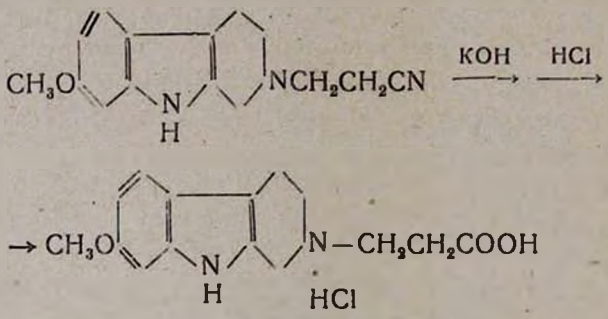
В то же время Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармин, в основе которого лежит циклическая система пиперидиндола(тетрагидропиридиндола), подвергается реакции децианэтилирования.

Казалось вероятным, что подобная разница может быть вызвана лабилизирующим влиянием электронодонорной α-метильной группы пиперидинового ядра тетрагидрогармина.

Для проверки этого предположения цианэтилированию был подвергнут тетрагидроноргармин, полученный нами из норгарминкарбоновой кислоты по следующей схеме:



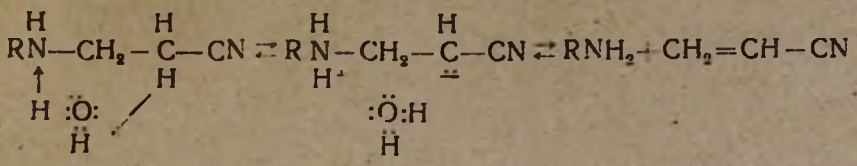
При щелочном гидролизе Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармина была получена кислота — Ру-N-(β-карбоксиэтил)-тетрагидроноргармин, образование которой подтверждается данными инфракрасной спектроскопии (полоса поглощения карбонильной группы при $\lambda = 1690\ см^{-1}$, а гидроксильной — $\lambda = 2700\ см^{-1}$).



Полученные данные дают право сделать вывод о том, что, действительно, α-метильная группа в тетрагидрогармине способствует реакции децианэтилирования.

По-видимому, механизм децианэтилирования Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина сводится к разрыву N—C-связи под влиянием комбинированного эффекта электроноакцепторной нитрильной группы, вызывающей протонизацию водорода у α-углерода, а также скопления избыточного отрицательного заряда у азота пиперидинового ядра, обусловленного электронодонорным эффектом α-метильной группы.

Тэйлор и др. [6] полагают, что вода должна оказывать каталитический эффект при децианэтилировании, так как она служит переносчиком протона согласно следующему уравнению:

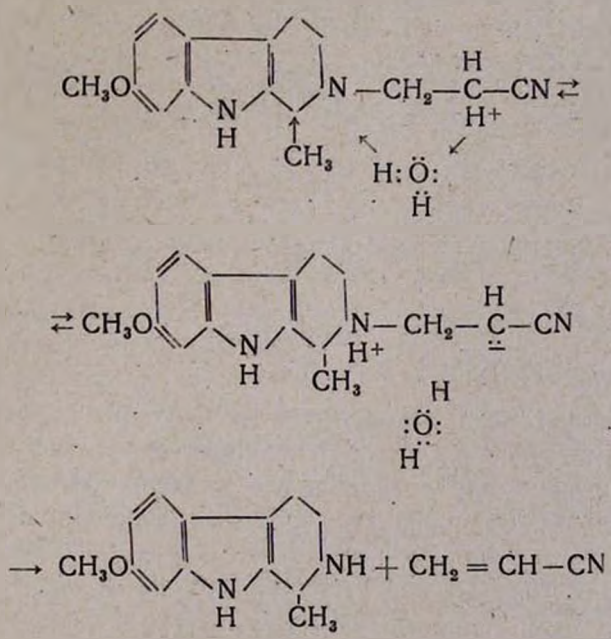


Подобно тому, как Тэйлор поставил опыт по децианэтилированию 3-N-алкиламинопропионитрилов в воде для выяснения роли воды в качестве переносчика протона и экспериментальной оценки выдвинутой им же гипотезы, мы поставили аналогичный опыт для оценки гипотезы Тэйлора в применении к аминам β-карболинового ряда.

Оказалось, что при длительном кипячении Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина с водой происходит децианэтилирование с 62%-ным выходом тетрагидрогармина.

В фильтрате был обнаружен акрилонитрил по обесцвечиванию розового раствора перманганата, а также бромной воды.

Децианэтилирование тетрагидрогармина в присутствии воды, служащей переносчиком протона, можно изобразить следующим уравнением:



Экспериментальная часть

Децианэтилирование Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина водой. Кипятили 1,45 *г* Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина с 100 *мл* воды. Через 10 часов образовались кристаллы. Их отфильтровали, высушили, растерли с эфиром для растворения непрореагировавшего Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина. Т. пл. промытых эфиром кристаллов 198—199° (лит. 199°—для тетрагидрогармина).

Смешанная проба с тетрагидрогармином не дала депрессии температуры плавления. Выход 0,7 *г* (62,5%).

В водном фильтрате пробой с бромной водой и розовым раствором перманганата определили наличие акрилонитрила.

Децианэтилирование Ру-N-*(β-цианэтил)-тетрагидрогармина в присутствии анилина.* В колбе, снабженной механической мешалкой и холодильником, кипятили 2,89 *г* Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармина с 9,3 *г* анилина и 150 *мл* воды. После двадцатичасового кипячения отфильтровали образовавшиеся кристаллы с т. пл. 197°. Выход 0,6 *г* (26%). После перекристаллизации из спирта т. пл. 198—199° (лит. 199°—для тетрагидрогармина). Смешанная проба с тетрагидрогармином не дала депрессии (т. пл. 199°).

Норгармин получен из норгарминкарбоновой кислоты [7]. Последняя получена нами по Перкину и Робинзону [7] и имеет указанную ими т. пл. 258°. Корецкая, Данилов и Уткин нашли для нее т. пл. 234° [8].

Тетрагидроноргармин. 2,02 *г* норгармина с т. пл. 218° растворили в 300 *мл* абсолютного этилового спирта и восстановили при кипении 20 *г* металлического натрия. Добавили 200 *мл* воды, отогнали спирт почти нацело. Осевший тетрагидроноргармин отфильтровали, отмыли тщательно от щелочи, высушили и перекристаллизовали из спирта. Т. пл. 198°, выход 1,5 *г* (72,8%).

	Найдено %:	C 71,75;	H 6,40;	N 13,95
$C_{12}H_{14}ON_2$.	Вычислено %:	C 71,95;	H 6,98;	N 13,86.

Пикрат—оранжевые легкие игольчатые кристаллы с т. пл. 232° (с разл.).

	Найдено %:	N 16,41
$C_{18}H_{17}O_8N_5$.	Вычислено %:	N 16,26.

Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармин. Взяли в реакцию 1,01 *г* тетрагидроноргармина и 5 *мл* акрилонитрила. После 4-часового кипячения и отгонки акрилонитрила в вакууме прибавили эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали и промыли эфиром. После перекристаллизации из спирта получили 0,7 *г* вещества с т. пл. 192°.

	Найдено %:	C 70,27;	H 6,49;	N 16,52
$C_{15}H_{17}ON_3$.	Вычислено %:	C 70,61;	H 6,72;	N 16,48.

Пикрат—кристаллы ярко-желтого цвета с. т. пл. 276° (с разл.).

	Найдено %:	N 14,12
$C_{21}H_{20}O_8N_6$.	Вычислено %:	N 14,47.

Хлоргидрат Ру-N-(β-карбоксиэтил)-тетрагидроноргармина. 0,3 *г* Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармина и 10 *мл* 10%-ного едкого кали кипятили 8—10 часов. Образовавшуюся однородную реакционную массу охладили, разбавили 100 *мл* воды и подкислили соляной кислотой до кислой реакции на конго.

При стоянии осели желтые кристаллы гидрата хлоргидрата Ру-N-(β-карбоксиэтил)-тетрагидроноргармина — 0,21 г, т. пл. 249°.

	Найдено %:	C 54,50; H 6,32; N 8,25; Cl 10,88
$C_{15}H_{19}O_3N_2Cl \cdot H_2O$.	Вычислено %:	C 55,00; H 6,40; N 8,52; Cl 10,80.

Выводы

1. С целью выяснения влияния α-метильной группы на прочность N—C-связи в Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидрогармине синтезирован Ру-N-(β-цианэтил)-тетрагидроноргармин и осуществлен его щелочной гидролиз.

2. Показано, что α-метильная группа делает связь N—C более лабильной к гидролитическому расщеплению.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 IV 1961

Ս. Գ. Ագբալյան

ԴԵՑԻԱՆԷԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 1.2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈ-β-ԿԱՐԲՈԼԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ցուցց է տրված, որ հիմնային հիդրոլիզի պայմաններում Ру-N-(β-ցիանէթիլ)տետրահիդրոհարմինը, որի հիմքում ընկած է տետրահիդրոպիրիդինդոլի ցիկլիկ սիստեմը, վեր է ածվում տետրահիդրոհարմինի, այսինքն տեղի է ունենում դեցիանէթիլման ռեակցիա։

Հայտնի է, որ նույն պայմաններում N-(β-ցիանէթիլ)պիպերիդինը սապոնանում է մինչև թթու։

Թվում էր, թե այդ տարբերությունը կարող է կախված լինել տետրահիդրոհարմինի էլեկտրադոնոր α-մեթիլ խմբի ազդեցությունից։

Այդ ենթադրությունը ստուգելու համար մենք ցիանէթիլեցինք տետրահիդրոհարմինը։

Հիմնային հիդրոլիզի պայմաններում Ру-N-(β-ցիանէթիլ) տետրահիդրոնորհարմինից գոլացավ Ру-N-(β-կարբօքսիէթիլ) տետրահիդրոնորհարմին։ Ստացված տվյալները մեզ իրավունք են տալիս եզրակացնելու, որ իրոք տետրահիդրոհարմինի α-մեթիլ խումբը նպաստում է դեցիանէթիլմանը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбалян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 297 (1960).
2. *O. Bayer*, Angew. Chem. **61**, 229 (1949).
3. *П. Ф. Буцкус*, ЖОХ **30**, 1814 (1960).
4. *П. Ф. Буцкус*, ЖОХ **30**, 1321 (1960).

5. *А. П. Терентьев, А. Н. Кост*, Реакции и методы исследования органических соединений 2. Госхимиздат, Москва, 1952, 47.
6. *К. М. Taylor, W. H. Selcer, P. D. Montgomery, R. A. Hyghes*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5333 (1959).
7. *W. H. Perkin, R. Robinson*, J. Chem. Soc. **1912**, 1775.
8. *Н. И. Корецкая, А. В. Данилов, Л. М. Уткин*, ЖОХ **27**, 542 (1957).